

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
3. Juni 2004 (03.06.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/047194 A2

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: H01L 51/00

Rötenäckerstr. 7, 90427 Nürnberg (DE). ROST, Henning
[DE/DE]; Heinrich-Kirchner-Str. 24, 91056 Erlangen
(DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE2003/003776

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. November 2003 (13.11.2003)

(74) Anwalt: LOUIS PÖHLAU LOHRENTZ; Postfach 3155,
90014 Nürnberg (DE).

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(81) Bestimmungsstaaten (*national*): CN, JP, US.

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(84) Bestimmungsstaaten (*regional*): europäisches Patent (AT,
BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR,
HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

(30) Angaben zur Priorität:
102 53 955.3 19. November 2002 (19.11.2002) DE

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu ver-
öffentlichen nach Erhalt des Berichts

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von
US): SIEMENS AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE];
Wittelsbacherplatz 2, 80333 München (DE).

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): FLX, Walter [DE/DE];

(54) Title: ORGANIC ELECTRONIC COMPONENT COMPRISING THE SAME ORGANIC MATERIAL FOR AT LEAST TWO
FUNCTIONAL LAYERS

(54) Bezeichnung: ORGANISCHES ELEKTRONISCHES BAUELEMENT MIT GLEICHEM ORGANISCHEM MATERIAL
FÜR ZUMINDEST ZWEI FUNKTIONSSCHICHTEN

(57) Abstract: The invention relates to an organic electronic component such as an organic field effect transistor (OFET), in which
a single organic material is used for at least two functional layers, for example as a conductive and semiconductive material. The
invention also relates to an efficient method for producing two functional layers, for example source and drain electrodes, in addition
to the semiconductive layer, in one process step, for use in organic field effect transistors. The conductive or semiconductive regions
in the semiconductive or conductive matrix are obtained for example by doping, e.g. by a partially controlled redox reaction.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt ein organisches elektronisches Bauelement wie einen organischen
Feld-Effekt-Transistor (OFET), bei dem ein einziges organisches Material für zumindest zwei Funktionsschichten, beispielsweise als
leitendes und als halbleitendes Funktionsmaterial, dient. Außerdem beschreibt die Erfindung ein effizientes Verfahren, um in einem
Prozessschritt zwei Funktionsschichten, zum Beispiel Source- und Drain Elektroden sowie die Halbleiterschicht für den Einsatz in
organischen Feld Effekt Transistoren, zu erzeugen. Die leitenden oder halbleitenden Bereiche in der halbleitenden oder leitenden
Matrix werden beispielsweise durch Dotieren, beispielsweise durch eine partiell geführte Redoxreaktion erhalten.

WO 2004/047194 A2

BEST AVAILABLE COPY

Beschreibung

Organisches elektronisches Bauelement mit gleichem organischem Material für zumindest zwei Funktionsschichten

5

Die vorliegende Erfindung beschreibt ein organisches elektronisches Bauelement wie einen organischen Feld-Effekt-Transistor (OFET), bei dem ein einziges organisches Material für zumindest zwei Funktionsschichten, beispielsweise als leitendes und als halbleitendes Funktionsmaterial, dient. Außerdem beschreibt die Erfindung ein effizientes Verfahren, um in einem Prozessschritt zwei Funktionsschichten, zum Beispiel Source- und Drain Elektroden sowie die Halbleiterschicht für den Einsatz in organischen Feld Effekt Transistoren, zu erzeugen.

15

Bekannt ist beispielsweise aus der PCT/DE 02/01948 ein organisches elektronisches Bauelement, bei dem die leitende Schicht aus dotierten konjugierten Systemen wie dotiertem Polyacetylen oder Polyanilin und die halbleitende Schicht aus konjugierten Systemen wie Polythiophen oder Polythienylenvinyl (PTV) im wesentlichen beschaffen ist. Bei den bekannten organischen elektronischen Bauelementen ist die halbleitende Funktionsschicht in der Regel immer aus einem anderen organischen Material wie die leitende Funktionsschicht, so dass immer zumindest für halbleitende und leitende Funktionsschicht zwei verschiedene Funktionsschichten aufeinanderliegen und in zwei Prozessschritten hergestellt werden.

20

25

Bei der Herstellung von organischen elektronischen Bauelementen wie beispielsweise OFETs in Top-Gate-Konfiguration wird bisher auf einem Trägersubstrat aus Glas oder Plastik eine leitfähige Funktionsschicht aus einem konjugierten Polymer (z.B. Polyanilin, PEDOT/PSS etc.) durch entweder Drucken, Rakeln, oder Spin-Coating aufgebracht. Bei den beiden letztgenannten Methoden schließt sich gegebenenfalls noch ein Strukturierungsprozess an, mit dem die Source- und Drain-

30

35

Elektroden erzeugt werden, die beim Drucken direkt erzeugt werden können. Auf diese Funktionsschicht wird in einem weiteren Prozessschritt eine organische Halbleiterschicht aus einem anderen konjugierten Polymer aufgebracht, wobei sicher-

5 zustellen ist, dass weder das eingesetzte Lösungsmittel für das Halbleitermaterial noch das Halbleitermaterial selbst die untenliegenden Polymerelektroden angreift (d.h. an-, ab- oder auflöst). Weiterhin ist zu beachten, dass Elektroden und Halbleiter „gut zueinander passen“ d.h. sowohl in Hinblick

10 auf mechanische Haftung als auch im Hinblick auf gute Übereinstimmung von Workfunction und HOMO-Wert aufeinander abgestimmt sind. Dieses Verfahren ist aufwendig und kostspielig und daher besteht der Bedarf diese Methode zu verbessern, insbesondere Prozessschritte bei der Herstellung einzusparen.

15 Aufgabe der Erfindung ist es, ein organisches elektronisches Bauelement zu schaffen, bei dem ein einziges organisches Material zur Herstellung zumindest zweier Funktionsschichten, beispielsweise der leitenden und der halbleitenden, eingesetzt werden kann, wobei beide Funktionsschichten, also die

20 untere strukturierte leitende Funktionsschicht und die anschließende halbleitende Funktionsschicht, zusammen in einem Prozessschritt, quasi als eine Funktionsschicht, aufgebracht werden.

25 Gegenstand der Erfindung ist ein elektronisches organisches Bauelement mit zumindest zwei aneinander angrenzenden Funktionsschichten, wobei die erste Funktionsschicht zwar aus dem gleichen organischen Material gefertigt ist wie die zweite

30 und angrenzende Funktionsschicht, sich aber in ihren elektrischen physikalischen Eigenschaften (wie z.B. der Leitfähigkeit) zumindest partiell von dieser unterscheidet. Außerdem ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines organischen elektronischen Bauelements, bei dem in einem einzigen Prozessschritt zwei unterschiedliche Funktions-

35 schichten dadurch erzeugt werden, dass ein Teil der Funkti-

3

onsschicht durch partielle Umsetzung in eine andere Modifikation des Materials gewandelt wird.

Als „partielle Umsetzung“ wird bezeichnet, dass ein Teil der
5 Funktionsschicht durch äußere Einwirkung (Redoxmittel, Strahlung, sonstige Chemikalie, mechanische Behandlung, physikalische Behandlung, Einführung von Fremdatomen, Dotierung) in seinen physikalischen Eigenschaften wie Leitfähigkeit verändert wird.

10

Als „andere Modifikation“ des gleichen organischen Materials wird die physikalische Veränderung eines Stoffes in einen anderen Zustand, beispielsweise fest-flüssig oder leitend-nichtleitend bezeichnet. An der chemischen Zusammensetzung
15 des Materials ändert sich grundsätzlich nichts, von kleinen Veränderungen durch Einbringung von Fremdatomen etc., abgesehen. Beispielsweise wird das Redoxpotential des organischen Materials verändert.

20 Nach einer Ausführungsform handelt es sich um ein Verfahren zur Herstellung eines organischen elektronischen Bauelements, bei dem in einem einzigen Prozessschritt Elektroden und/oder Leiterbahnen und halbleitende Funktionsschicht strukturiert in einem einzigen organischen Material erzeugt werden.

25

Nach einer Ausführungsform des Verfahrens wird in die halbleitende Funktionsschicht durch partielle Abdeckung und darauffolgende Behandlung der nicht abgedeckten Bereiche mit einem Redoxmittel gezielt eine leitfähige Struktur eingebracht.

30

Nach einer Ausführungsform wird mittels eines Photolacks die halbleitende Schicht partiell so abgedeckt, dass die nicht abgedeckten Bereiche zur Erzeugung von Elektroden und/oder Leiterbahnen durch in-Kontakt-Bringen mit einem Redoxmittel

35

verwendet werden können.

Nach einer Ausführungsform wird ein Redoxmittel durch Drucken partiell auf die halbleitende Funktionsschicht aufgebracht.

5 Nach einer Ausführungsform wird mittels eines Oxidationsmittels eine partielle Oxidation der halbleitenden Funktionsschicht durchgeführt.

10 Als organisches Material wird hier unter anderem ein Werkstoff bezeichnet, der durch gezielte Reduktion oder Oxidation ganz oder teilweise und/oder in bestimmten Bereichen in seinen elektrischen Eigenschaften wie der Leitfähigkeit veränderbar ist. Die gezielte Oxidation/Reduktion erfolgt chemisch und/oder elektrochemisch, also galvanisch und kann z.B. auch nach dem Aufbringen und Strukturieren eines Photolacks mit
15 nachfolgender chemischer und/oder elektrochemischer/elektrischer Behandlung der freiliegenden Bereiche erfolgen.

Der Begriff „organisches Material“ und/oder „Funktionspolymer“ umfasst hier alle Arten von organischen, metallorganischen und/oder anorganischen Kunststoffen, die im Englischen
20 z.B. mit „plastics“ bezeichnet werden. Es handelt sich um alle Arten von Stoffen mit Ausnahme der Halbleiter, die die klassischen Dioden bilden (Germanium, Silizium), und der typischen metallischen Leiter. Eine Beschränkung im dogmatischen Sinn auf organisches Material als Kohlenstoff enthaltendes Material ist demnach nicht vorgesehen, vielmehr ist auch an den breiten Einsatz von z.B. Siliconen gedacht. Weiterhin soll der Term keiner Beschränkung im Hinblick auf die Molekülgröße, insbesondere auf polymere und/oder oligomere
25 Materialien unterliegen, sondern es ist durchaus auch der Einsatz von „small molecules“ möglich.
30

Als Halbleitermaterial für den Einsatz in organischen elektronischen Bauelementen wie OFETs werden beispielsweise konjugierte Polymere wie Poly(phenylenvinyl) (PFV), spezielle
35 Polyfluorene (PF) oder auch Polyalkylthiophene PAT beschrieben. Es ist bekannt, dass man derartige Spezialpolymere durch

sogenanntes Dotieren, d.h. durch eine Redoxreaktion mit einem Redoxmittel wie die Oxidation mit Oxidationsmitteln wie (Jod (J_2), Brom (Br_2), Eisen(III)chlorid ($FeCl_3$), Nitrosyltetrafluoroborat ($NOBF_4$) und Kaliumperoxodisulfat ($K_2S_2O_8$), etc.) in den leitfähigen Zustand überführen kann. Erzeugt man nun auf einem geeigneten Trägermaterial (Glas, Plastik) durch Drucken, Rakeln, Spin-coating, Aufsprayen etc. eine homogene Schicht eines organischen Funktionsmaterials das als Halbleitermaterial verwendet werden soll, so ist es möglich, durch Nutzung eines abschirmenden Materials, z.B. eines Photolacks (d.h. Photolithographie) oder Aufdrucken eines Ätzresists, bestimmte Bereiche der halbleitenden Funktionsschicht so abzudecken, dass die unbedeckten Bereiche der halbleitenden Funktionsschicht durch in Kontakt bringen mit Redoxmitteln in die leitfähige Form überführt werden können. Eine andere Möglichkeit besteht darin, das Redoxmittel direkt auf den Halbleiter aufzudrucken.

So ist beispielsweise eine Elektrode und/oder eine Leiterbahn aus der oxidierten Form des halbleitenden Materials in einer nichtleitfähigen Matrix des gleichen halbleitenden Materials herstellbar.

Im folgenden soll die Erfindung noch anhand eines Ausführungsbeispiels näher erläutert werden:

Auf einem PET-Substrat wird durch Spin-Coating eine homogene Schicht des halbleitenden Polymers Poly(3,3"-dihexyl-2,2'-5,2"-terthiophen)PDHTT aufgebracht. Darauf wird eine Funktionsschicht eines Positiv-Photoresists (z.B. AZ 1512 von Clariant) durch Spin-coating aufgeschleudert. Durch eine Schattenmaske wird der Photolack mit UV-Licht belichtet und anschließend entwickelt. Auf diese Weise entstehen definierte Bereiche, an denen PDHTT nicht mehr vom Photolack geschützt ist. Beim Eintauchen des Substrats in eine 0,1 molare Lösung von Eisen(III)chlorid-hydrat in Acetonitril werden die freiliegenden Bereiche zur leitenden Form oxidiert. Man spült

noch mit Lösungsmittel das Oxidationsmittel weg, trocknet und entfernt den auf dem Substrat verbliebenen Photolack. Auf diese Weise erhält man leitfähige Strukturen in einer nicht-leitfähigen Matrix.

5

Die leitenden oder halbleitenden Bereiche in der halbleitenden oder leitenden Matrix werden auch durch Dotieren, beispielsweise durch eine partiell geführte Redoxreaktion erhalten.

10

Für die elektrischen Eigenschaften eines organischen elektronischen Bauelements wie eines OFETs ergeben sich durch die Einheitlichkeit der leitenden und halbleitenden Funktionsschicht zwei wesentliche Vorteile:

15

Zum einen wird der Übergangswiderstand zwischen Elektrode und Halbleiter deutlich verringert (üblicherweise entstehen an Grenzflächen zwischen zwei verschiedenen organischen Funktionsmaterialien Übergangswiderstände durch Raumladungszonen infolge unterschiedlicher Fermi-Niveaus und/oder durch Potentialbarrieren infolge schwacher Bindungen der organischen Funktionsmaterialien untereinander).

25

Des weiteren wird der Serienwiderstand vermieden, der bei organischen elektronischen Bauelementen wie OFETs dadurch entsteht, dass die Halbleiterschicht sich zwischen Source/Drain-Elektrode und Isolator befindet, aber der Stromkanal nur an der Grenzfläche Halbleiter/Isolator entsteht. Der Stromkanal hat somit keinen direkten Kontakt zur Source/Drain-Elektrode.

30

Bei organischen elektronischen Bauelementen wie OFETs, die nach der Erfindung mit einheitlichem organischen Funktionsmaterial für halbleitende und leitende Funktionsschicht gemacht sind, hat der Stromkanal direkten Kontakt zu den Source/Drain Elektroden.

35

Als Folge des beschriebenen Aufbaus eines elektronischen organischen Bauelements wie eines OFETs lassen sich schnellere

Schaltungen realisieren, die außerdem niedrigere Versorgungsspannungen brauchen.

Schließlich bietet die Erfindung einen erheblichen Vorteil
5 bei der Herstellung, weil nur durch einen einzigen Prozessschritt zwei Funktionsschichten eines elektronischen organischen Bauelements erzeugt werden können. So werden beispielsweise Elektroden/Leiterbahnen und Halbleiter strukturiert in einer Schicht erzeugt. Außerdem werden mechanische Haftungs-
10 probleme vermieden, die durch Verwendung von verschiedenen Materialien für Source/Drain Elektroden und/oder Leiterbahnen und Halbleiter normalerweise zu überwinden sind.

Patentansprüche

1. Elektronisches organisches Bauelement mit zumindest zwei aneinander angrenzenden Funktionsschichten, wobei die erste
5 Funktionsschicht zwar aus dem gleichen organischen Material gefertigt ist wie die zweite und angrenzende Funktionsschicht, sich aber in ihren elektrischen physikalischen Eigenschaften (wie z.B. der Leitfähigkeit) zumindest partiell von dieser unterscheidet.
- 10 2. Elektronisches organisches Bauelement nach Anspruch 1, bei dem sich die halbleitende Funktionsschicht und die leitende(n) Funktionsschicht(en) nur in ihrem Redoxpotential unterscheiden.
- 15 3. Verfahren zur Herstellung eines organischen elektronischen Bauelements, bei dem in einem einzigen Prozessschritt zwei unterschiedliche Funktionsschichten dadurch erzeugt werden, dass ein Teil der Funktionsschicht durch partielle Umsetzung
20 in eine andere Modifikation des Materials gewandelt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 3 bei dem Elektroden und/oder Leiterbahnen und halbleitende Funktionsschicht strukturiert in einem Prozessschritt und einer Funktionsschicht erzeugt werden.
25
5. Verfahren nach Anspruch 3 oder 4, bei dem in die halbleitende Funktionsschicht durch partielle Abdeckung und Behandlung der nicht abgedeckten Bereiche mit einem Redoxmittel gezielt eine leitfähige Struktur eingebracht wurde.
30
6. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche 3 bis 5, bei dem mittels eines Photolacks die halbleitende Schicht abgedeckt wird.
- 35 7. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche 3 bis 6, bei dem das Redoxmittel durch Drucken, auch Tintenstrahl,

partiell auf die halbleitende Funktionsschicht aufgebracht wird.

8. Verfahren nach einem der vorstehenden Ansprüche 3 bis 7,
5 bei dem mittels eines Oxidationsmittels eine zeitlich stabile partielle Oxidation der halbleitenden Funktionsschicht durchgeführt wird.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.